

File 351:Derwent WPI 1963-2007/UD=200765  
(c) 2007 The Thomson Corporation

6/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006258355 - Drawing available  
WPI ACC NO: 1993-050030/ 199306  
XRAM Acc No: C1993-022907  
XRPX Acc No: N1993-038095

Photoreceptor for electrophotography - comprises electroconductive base coated with polymeric binder contg. hydroxyl gps. contg. benzyl and titanyl phthalocyanine(s) as charge generating material(s)

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Inventor: ITAMI A; KINOSHITA A; SUZUKI S; WATANABE K

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
JP 5002279	A	19930108	JP 1991154714	A	19910626	199306 B

Priority Applications (no., kind, date): JP 1991154714 A 19910626

#### Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 5002279	A	JA	16	8	

#### Alerting Abstract JP A

Photoreceptor has a layer including charge generating charge transporting materials on an electrically conductive base. The crystal mixt. of titanyl phthalocyanine having a peak at  $27.2 \pm 0.2$  deg. (Bragg angle  $2\theta$ ) to the CuK alpha X-ray (1.541 A wavelength) and is dispersed in binder including at least a polymer having a hydroxyl gp. at part of the side chain, to form the charge generating layer. The crystal mixt. of titanyl phthalocyanine having peak at  $9.5 \pm 0.2$  deg. and  $27.2 \pm 0.2$  deg. (Bragg angle  $2\theta$  to the CuK alpha x-ray (1.541 A wavelength) as the charge generating substance, is dispersed in the same binder to form the charge generating layer.

USE/ADVANTAGE - Has high sensitivity and durability to repeated use. Used in e.g. printer and digital copying machine.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: PHOTORECEIVER;  
ELECTROPHOTOGRAPHIC; COMPRISE; ELECTROCONDUCTING; BASE; COATING;  
POLYMERISE; BIND; CONTAIN; HYDROXYL; GROUP; BENZYL; TITANYL;  
PHthalocyanine; CHARGE; GENERATE; MATERIAL

#### Class Codes

International Classification (Main): G03G-005/06

(Additional/Secondary): C09B-067/50, G03G-005/05

File Segment: CPI; EngPI; EPI

DWPI Class: E23; G08; S06; T04; P84

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A1; S06-A16A; T04-G04C

Manual Codes (CPI/A-M): E23-B; G06-F06

**ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

**Publication number:** JP5002279

**Publication date:** 1993-01-08

**Inventor:** WATANABE KAZUMASA; ITAMI AKIHIKO; SUZUKI SHINICHI; KINOSHITA AKIRA

**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND

**Classification:**

**- international:** C09B67/50; G03G5/05; G03G5/06; C09B67/00; G03G5/05; G03G5/06; (IPC1-7): C09B67/50; G03G5/05; G03G5/06

**- European:**

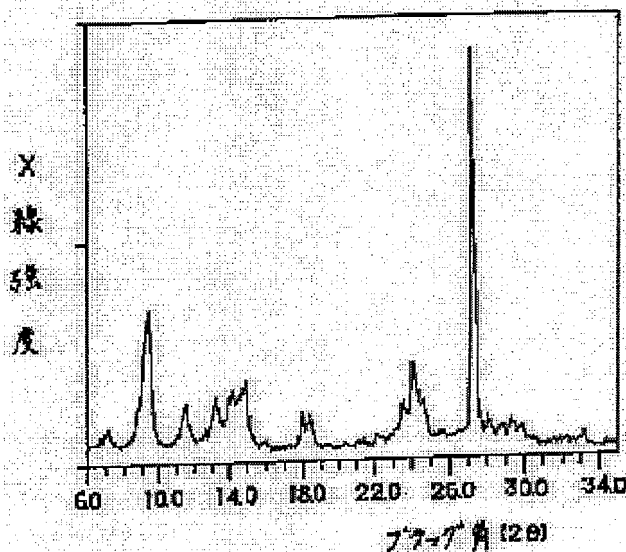
**Application number:** JP19910154714 19910626

**Priority number(s):** JP19910154714 19910626

Report a data error here

**Abstract of JP5002279**

**PURPOSE:** To provide an electrophotographic sensitive material having excellent electrification property, high sensitivity and excellent properties for repetitive use, and the coating liquid of the sensitive material having good storage stability. **CONSTITUTION:** The electrophotographic sensitive material has a charge generating layer containing a mixed crystal of titanyl phthalocyanine and vanadylphthalocyanine dispersed in a binder. It is required that the mixed crystal shows a significant peak at 27.2 deg. + or - 0.2 deg. Bragg angle 2theta for CuKalpha specific X-ray (1.541 Angstrom). The binder contains a polymer having hydroxyl groups in a part of side chains as at least one component.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-2279

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 7 2	8305-2H		
C 0 9 B 67/50		7306-4H		
G 0 3 G 5/05	1 0 1	8305-2H		
5/06	3 7 1	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平3-154714	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)6月26日	(72) 発明者	渡邊 一雅 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	伊丹 明彦 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 眞一 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

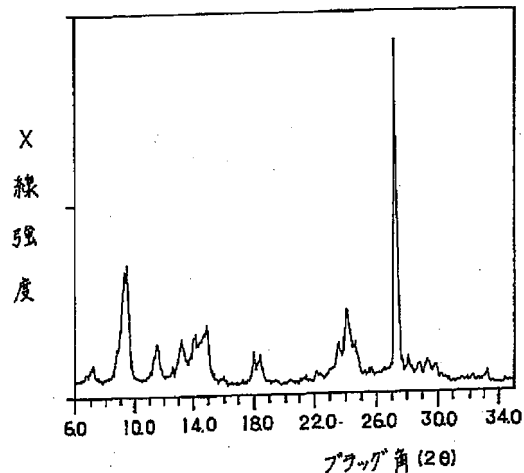
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 従来の課題を解決し、帯電性に優れ高感度で繰り返し使用において優れ、かつ塗布液の保存安定性の良好な電子写真感光体の提供。

【構成】 電荷発生物質としてCuK $\alpha$ 特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを必須に有するチタニルフトロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を、側鎖の一部に水酸基を有するポリマーを少なくとも一つの成分とするバインダに分散した電荷発生層を設ける。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光体を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK $\alpha$ 特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を、側鎖の一部に水酸基を有するポリマーを少なくとも一つの成分とするバインダに分散した電荷発生層を持つことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 導電性支持体上に、電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光体を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK $\alpha$ 特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角 $2\theta$ の $9.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を側鎖の一部に水酸基を有するポリマーを少なくとも一つの成分とするバインダに分散した電荷発生層を持つことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】 導電性支持体上に、電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光体を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK $\alpha$ 特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角 $2\theta$ の $9.1^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を側鎖の一部に水酸基を有するポリマーを少なくとも一つの成分とするバインダに分散した電荷発生層を持つことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項4】 特許請求項1, 2, 3においてバインダに使用される側鎖の一部に水酸基を有するポリマーがポリビニルアルコールから誘導されるポリマーであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項5】 特許請求項1, 2, 3においてバインダに使用される側鎖の一部に水酸基を有するポリマーがポリビニルブチラール樹脂であることを特徴とする電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体に関し、特に光導電性材料として特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの結晶を用い、プリンタ、複写機等に有効であって、かつ露光手段として半導体レーザ光及びLED光等を用いて像形成を行うときに好適な電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、光導電性材料の研究が盛んに行われており、電子写真感光体をはじめとして太陽電池、イメージセンサなどの光電変換素子として応用されている。従来、これらの光導電性材料には主として無機系の材料が用いられ、例えば電子写真感光体においてはセレ

2

ン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性材料を主成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用されてきた。

【0003】 しかしながら、このような無機感光体は複写機、プリンタ等の電子写真感光体として要求される光感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等の特性において必ずしも満足できるものではなかった。例えばセレンは熱や指紋の汚れ等により結晶化するために電子写真感光体としての特性が劣化しやすい。また、硫化カドミウムを用いた電子写真感光体は耐湿性、耐久性に劣り、また、酸化亜鉛を用いた電子写真感光体も耐久性に問題がある。

【0004】 更に近年、環境問題が特に重要視されているがセレン、硫化カドミウム等の電子写真感光体は毒性の点で製造上、取扱上の制約が大ききという欠点を有している。

【0005】 このような無機光導電性材料の欠点を改善するために種々の有機光導電性材料が注目されるようになり、電子写真感光体の感光層等に使用することが試みられるなど近年活発に研究が行われている。例えば特公昭50-10496号にはポリビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノン含有した感光層を有する有機感光体が記載されている。しかしながらこの感光体は感度及び耐久性において十分なものではない。そのためキャリア発生機能とキャリア輸送機能を異なる物質に個別に分担させた機能分離型の電子写真感光体が開発された。

【0006】 このような電子写真感光体においては、材料を広い範囲で選択できるので任意の特性を得やすく、そのため高感度、高耐久の優れた有機感光体を得られることが期待されている。

【0007】 このような機能分離型の電子写真感光体のキャリア発生物質及びキャリア輸送物質として種々の有機化合物が提案されているが、特にキャリア発生物質は感光体の基本的な特性を支配する重要な機能を担っている。そのキャリア発生物質としてはこれまでジプロムアンスアンスロンに代表される多環キノン化合物、ピリリウム化合物及びピリリウム化合物の共晶錯体、スクエアリウム化合物、フタロシアニン化合物、アゾ化合物などの光導電性物質が実用化されてきた。

【0008】 更に電子写真感光体により高い感度を与えるためには高いキャリア発生効率を持つキャリア発生物質も必要である。この点について近年、フタロシアニン化合物は優れた光導電材料として注目され、活発に研究が行われている。

【0009】 フタロシアニン化合物は、中心金属の種類や結晶型の違いによりスペクトルや光導電性などの各種物性が変化することが知られている。例えば、銅フタロシアニンには $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$ 型の結晶型が存在し、これらの結晶型が異なることにより電子写真特性に大きな差があることが報告されている（澤田 学、「染料と薬品」、24（6）、122（1979））。

【0010】また、近年特にチタニルフタロシアニンが注目されているが、チタニルフタロシアニンについてもA、B、C、Y型と呼ばれる4つの主な結晶型が報告されている。しかしながら特開昭62-67094号のA型、特開昭61-239248号記載のB型、特開昭62-256865号記載のC型チタニルフタロシアニンは帯電性、電子写真感度ともに未だ不十分な点がある。また最近発表されたY型チタニルフタロシアニン（織田ら、「電子写真学会誌」、29(3)、250、(1990)）は高感度であるが帯電性に関してはまだ不十分な点もあり、帯電性が良好でかつ高感度なキャリア発生物質の開発が望まれている。

【0011】またバナジルフタロシアニンについても数多くの報告が有るが感光体としては例えば特開平1-217074号に記載されて有るチタニルフタロシアニンのB型結晶に相当する結晶型や特開平1-204968号に記載のA型に相当する結晶型を含んだ感光体が開示されている。しかしこれらの結晶型では十分な感度は得られない。更に特開平1-268763号にはチタニルフタロシアニンの特開昭62-67094号の比較例に記載されてある結晶型と類似のブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ$ にピークを有する結晶型が記載されているが、この結晶型も感度の点で不十分である。これはバナジルフタロシアニンもチタニルフタロシアニンと同様、単に $27.2^\circ$ にピークを有する結晶は三次元的な結晶配列を考えると $9.5^\circ$ に明瞭なピークを有する高感度のチタニルフタロシアニンのY型結晶の結晶配列とは異なっているためである。このようにバナジルフタロシアニンについても高感度な特性の得られる結晶型は報告されていないのが現状である。

【0012】また、近年単一のフタロシアニンだけでなく複数のフタロシアニンをを用いて特定の結晶配列を形成させるというフタロシアニンの混晶が報告されている。この混晶は単なる複数のフタロシアニンの混合とは異なり、混晶を形成することによって単一のフタロシアニンとは異なった特性を得られるという利点がある。このフタロシアニンの混晶の例としては例えば特開平2-84661号には2種以上のフタロシアニンを気相状態を経て基盤上に再凝集させるフタロシアニンの共蒸着による混晶の形成が開示されている。しかしながらこれに開示されている結晶型の銅フタロシアニンと無金属フタロシアニンの混晶やチタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混晶は感度が低いという問題がある。

【0013】また特開平2-70763号に記載されている蒸着によるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶はチタニルフタロシアニンのA型及びB型に相当する結晶型を示している。しかしながらこれらの結晶型では感度の点で不十分である。このように混晶においても要求される特性を満足するためには混晶を構成するフタロシアニンの種類や結晶型の選択が重要である。そのためには材料の選択だけではなく特定の結晶型を得るための結晶制御技術も重要で現在知られている蒸着に

よる混晶の形成方法以外の結晶変換技術の開発も望まれている。

【0014】

【発明が解決しようとする問題点】一般にフタロシアニンを電子写真感光体に用いる場合、中心金属の種類や結晶型によって特性は著しく変化することは良く知られている。したがって、電子写真感光体用のフタロシアニンとしては帯電性が良好で高い感度を有する安定な結晶型が必要である。一方、ブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有するチタニルフタロシアニンは公知の光導電性物質の中では極めて高い感度を有していることは良く知られているが、このチタニルフタロシアニンを電子写真感光体に用いた場合には帯電性が不十分で、高い特性が要求される電子写真感光体においては高い感度を維持し、さらに帯電能の優れた電荷発生物質が望まれる。

【0015】本発明はこのような従来の課題を解決し、帯電性に優れ高感度で繰返し使用において優れ、かつ塗布液の保存安定性の良好な電子写真感光体を提供することを目的とする。

【0016】

【問題点を解決するための手段】本発明の目的は電荷発生物質としてCuK $\alpha$ 特性X線（波長 $1.541\text{\AA}$ ）に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを必須に有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を、側鎖の一部に水酸基を有するポリマーを少なくとも一つの成分とするバインダに分散した電荷発生層を持つことによって達成することができる。

【0017】側鎖の一部に水酸基を有するポリマーとは側鎖にアルコール性OH基を一部分持ったもので例えばポリビニルアルコールから誘導されるものをあげることができる。ここで言う誘導されるものとはポリビニルアルコールから作られる物ばかりでなく、逆に部分加水分解によってポリマーの一部がポリビニルアルコール構造になったものも含まれる。例としては部分鹸化した酢酸ビニル、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどをあげることができる。これらのポリマーは共重合してもよく、例えばエチレン-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ホルマール-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体などを上げることができる。また本発明におけるバインダポリマーは今述べたラジカル共重合体だけではなく水酸基の一部をもって他のポリマーと脱水縮合した共重合体をもその範疇に含む。この様な物の例としてはシリコーン樹脂とブチラール樹脂との縮合物などをあげることができる。

【0018】本発明では電荷発生物質を分散するに上述のポリマー単独でバインダとしてもよく、あるいはポリアミド樹脂、セルロース樹脂、シリコーン樹脂などと混合して使用しても良い。バインダに対するキャリア発生物質の割合は10~600wt%が望ましく、さらには50~400wt%とするのが望ましい。

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】本発明に用いられるフタロシアニンの混晶について、まず混晶とは一般に2種またはそれ以上の物質が混合し、均一な溶相となった結晶をつくる場合、その結晶のことをいうが、明礬類に見られるような同形の塩や結晶格子が類似、或いは原子半径のあまり違わない金属間においては混晶が形成されることが知られている。

【0021】本発明の結晶型をとるフタロシアニンの混晶についても良く似た傾向が見られ、チタニルフタロシアニンと比較的類似の構造のものが混晶を形成しやすい傾向が見られた。チタニルフタロシアニンはW.Hillerらによって結晶構造解析がなされており (Z. Kristallogr., 159, 173 (1982))、その構造はTi=Oがフタロシアニン環の共役平面に対して上方に突き出たような構造をしている。

【0022】このチタニルフタロシアニンに対して例えば平面構造を有する無金属フタロシアニンとの間では結晶純度の高い本発明の結晶型の混晶を得るのは困難で、本発明の結晶型に他の結晶が混入してくるなどの問題が生じ、性能低下の原因となりやすい。一方、バナジルフタロシアニンにおいても結晶構造解析がなされており (R. Ziolo et al., J. Chem. Soc. Dalton, 2300 (1980))、チタニルフタロシアニンとはTi=O結合とV=O結合にわずかに違いはあるものの良く似た立体構造をとっていることが報告されている。したがって、バナジルフタロシアニンはチタニルフタロシアニンと混晶を形成するのに有利な立体構造を有していると考えられ、実際にバナジルフタロシアニンにおいて他のいくつかのフタロシアニンとは異なり、本発明の結晶型の混晶を得ることができた。

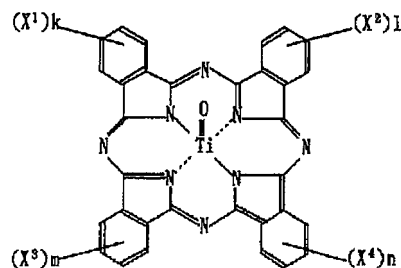
【0023】本発明のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶の結晶型はCu K $\alpha$ 特性X線 (波長1.541Å) に対するブラッグ角2 $\theta$ の27.2° $\pm$ 0.2°に主たる明瞭なピークを有しているものはすべて含まれるが、なかでも27.2° $\pm$ 0.2°以外にも9.6° $\pm$ 0.2°或いは9.0° $\pm$ 0.2°に明瞭なピークを有している結晶型が望ましい。更には9.6° $\pm$ 0.2°及び27.2° $\pm$ 0.2°に明瞭なピークを有するような結晶型が最も望ましい。

【0024】本発明で用いられるチタニルフタロシアニン (TiOPc) はつぎの一般式 (I) で表される。

【0025】

【化1】

一般式 (I)

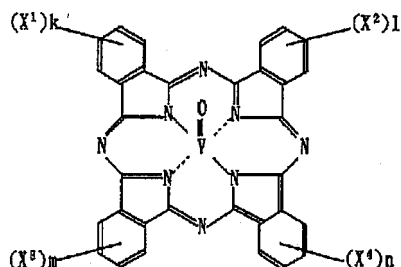


【0026】但し、X¹, X², X³, X⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基、アリーロキシ基を表し、k, l, m, nは0~4の整数を表す。また、本発明で用いられるバナジルフタロシアニン (VOPc) はつぎの一般式 (II) で表される。

【0027】

【化2】

一般式 (II)



【0028】但し、X¹, X², X³, X⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基、アリーロキシ基を表し、k, l, m, nは0~4の整数を表す。

【0029】X線回折スペクトルは次の条件で測定され、ここでいうピークとはノイズとは異なった明瞭な鋭角の突出部のことである。

【0030】

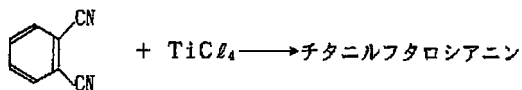
X線管球	Cu	
電圧	40.0	KV
電流	100	mA
スタート角度	6.0	deg.
ストップ角度	35.0	deg.
ステップ角度	0.02	deg.
測定時間	0.50	sec.

本発明に用いられるチタニルフタロシアニンの合成には種々の方法を用いることができるが、代表的には次の反応式 (1) 或いは (2) に従って合成することができる。

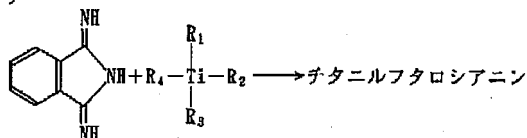
【0031】

【化3】

(1)



(2)



【0032】式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は脱離基を表す。

【0033】また、本発明に用いられるバナジルフタロシアニンはチタニルフタロシアニンと同様にo-フタロニトリルや1,3-ジイミノイソインドリンと五酸化バナジウム、アセチルアセトンバナジウムに代表されるバナジウム試薬を1-クロルナフタレン等の不活性溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【0034】上記のようにして得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶の形成は従来技術としては共蒸着の方法のみが知られているにすぎなかったが、本発明者らによる詳細な検討の結果、そのほかにも溶媒中に均一に溶媒させた後析出させる方法、或は固体状態にて混合後、ミリング等の剪断力を付与する方法などによっても混晶の形成が可能であることが判った。

【0035】具体的には再結晶、再沈殿、アシッドペースト処理、或は乾式又は湿式によるミリングによる方法などが挙げられるが、このような混晶の形成法の確立により本発明の結晶型を得るに至った。しかしながら混晶を形成させる方法はこれらの方法に限定されるものではない。

【0036】次に本発明に用いられる結晶型のチタニルフタロシアニン-バナジルフタロシアニン混晶を得る方法を例示的に示す。例えば通常のアシッドペースト処理により任意の結晶型のチタニルフタロシアニン及びバナジルフタロシアニンを濃硫酸に溶解し、その硫酸溶液を水にあげて析出した結晶を濾取する方法、或は任意の結晶型のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンを混合し、その混合物をミリング等の機械的な力により粉碎する方法などによってチタニルフタロシアニン-バナジルフタロシアニンより構成されるアモルファス結晶が得られる。ここでアシッドペースト処理によりアモルファス化を行う場合は一般的な条件にて達成され、フタロシアニンに対する濃硫酸の重量比は特に限定されないが、5倍から200倍程度が望ましい。また、濃硫酸に対する水あけに用いる水の量は重量比で通常、5倍から100倍程度が望ましい。更に、フタロシアニンを濃硫酸に溶解する温度は5℃以下、水あけ温度は通常0℃以上50℃以下が望ましい。

【0037】次いでこのアモルファス結晶を特定の有機溶媒で処理することによって本発明に用いられる結晶型を得ることができる。用いられる有機溶媒としては炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒、アルコール、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、有機酸、有機アミン類、複素環化合物などが挙げられるが、必要に応じてスルホン酸やトリクロル酢酸等の酸を添加してもよい。一方、アモルファス結晶の状態は水分を含んだウェットペーストの状態或は水分を含んでいない乾燥状態のものどちらも用いることができるが、これは処理する有機溶媒の種類や目的によって選択する事ができる。さらにこの溶媒処理においては必要に応じて加熱あるいはミリング処理等の操作を行うことができる。また一旦これらの方法にて本発明の結晶型に変換された結晶に対して更に上述の有機溶媒で処理するなどの必要に応じた結晶処理を行うことができる。しかしながら結晶変換の方法は必ずしもこのような方法に限定されるものではない。

【0038】本発明のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶におけるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの組成比は両方のフタロシアニンが存在していれば特に限定されないが、チタニルフタロシアニンの存在比は50%以上が望ましい。さらに望ましくはチタニルフタロシアニンの存在比が80%以上である。さらにはチタニルフタロシアニンの存在比が90%以上が最も望ましい。ここでいう存在比とは全重量に対しての含有されているチタニルフタロシアニンの重量比を表す。

【0039】本発明の電子写真感光体は上記のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶の他に光導電性物質を併用してもよい。他の光導電性物質としてはA、B、C、アモルファス、その他Y型に代表されるブラッグ角 $2\theta$ の27.2°にピークを有する各チタニルフタロシアニンやバナジルフタロシアニン、更には無金属フタロシアニンの各結晶型、銅フタロシアニン等に代表される各種の金属フタロシアニン、ナフタロシアニン、その他ポルフィリン誘導体、アゾ化合物、ジプロモアンスアンスロンに代表される多環キノン化合物、ピリリウム化合物及びピリリウム化合物の共晶錯体、スクエ

アリウム化合物などが挙げられる。

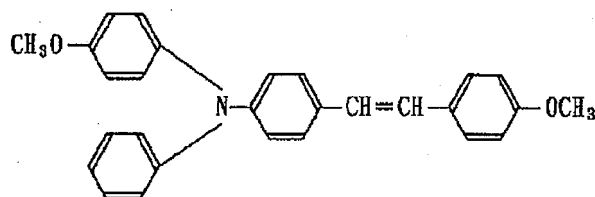
【0040】また、本発明の電子写真感光体はキャリア輸送物質を併用してもよい。キャリア輸送物質としては種々のものが使用できるが、代表的なものとして例えばオキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール等に代表される含窒素複素環核、及びその縮合環核を有する化合物、ポリアリーラルカン系の化合物、ピラズリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリアリールアミン系化合物、スチリル系化合物、ポリス（ビス）スチリル系化合物、スチリルトリフ＊10

\*エニルアミン系化合物、β-フェニルスチリルトリフェニルアミン系化合物、ブタジエン系化合物、ヘキサトリエン系化合物、カルバゾール系化合物、縮合多環系化合物等が挙げられる。このキャリア輸送物質の具体例としては例えば特開昭61-107356号に記載のキャリア輸送物質を挙げることができるが、特に代表的なものの構造を次に示す。

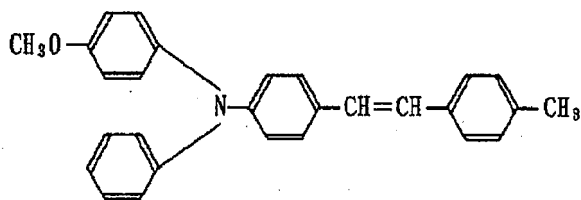
【0041】

【化4】

(1)



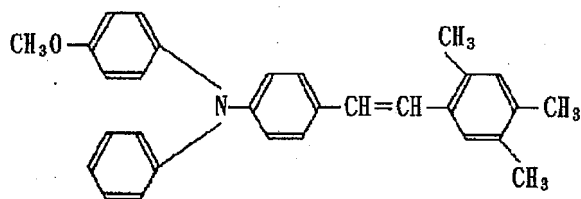
(2)



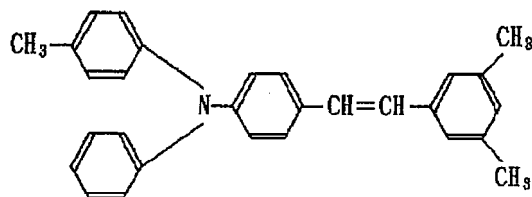
【0042】

【化5】

(3)



(4)



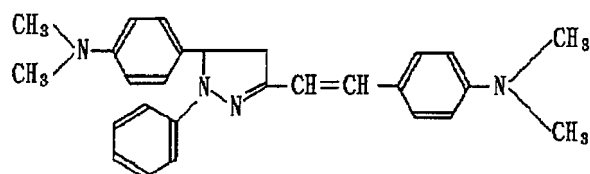
【0043】

【化6】

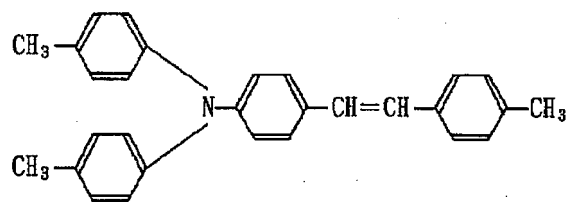


11  
(5)

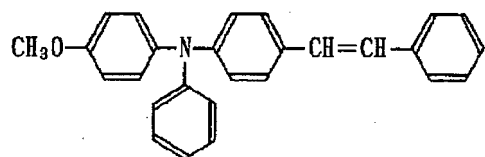
12



(6)



(7)



【0044】

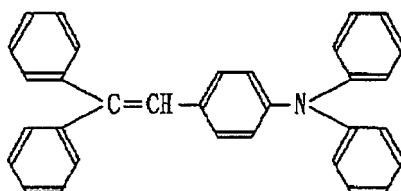
【化7】

(8)

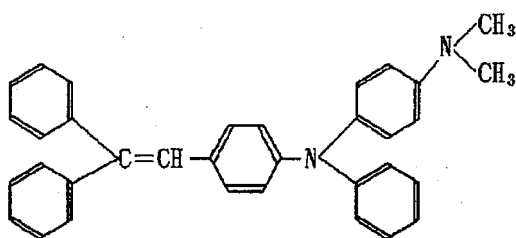
特開平5-2279

<sup>13</sup>  
(8)

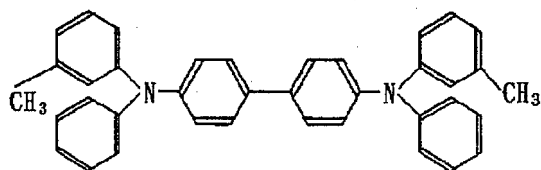
<sup>14</sup>



(9)



(10)

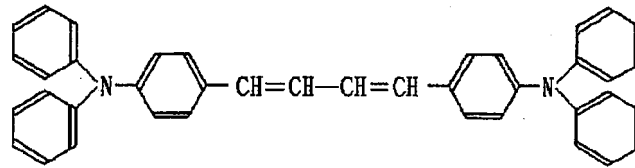


[0045]

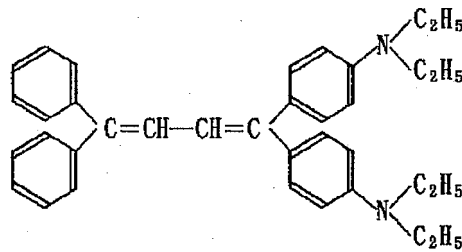
【化8】

15  
(11)

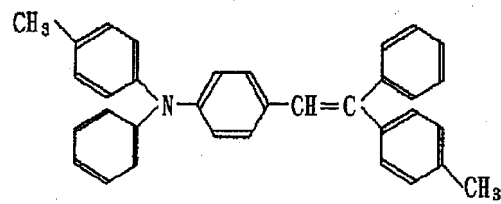
16



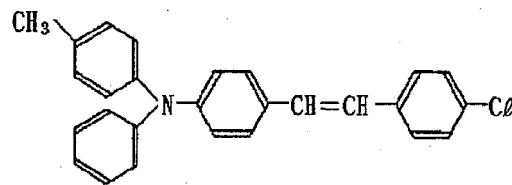
(12)



(13)

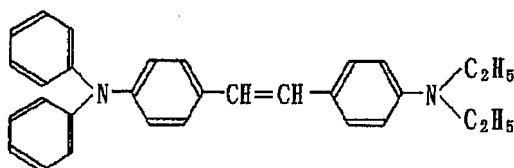


(14)

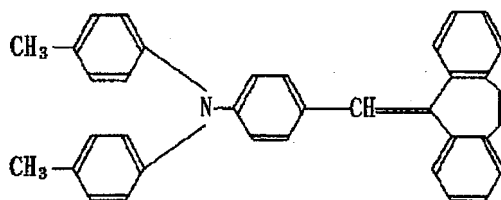


[0046]

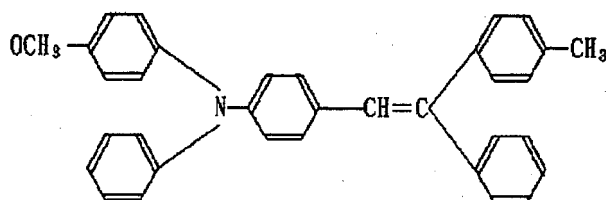
【化9】

17  
(15)

(16)



(17)



【0047】感光体の構成は種々の形態が知られている。本発明の感光体はそれらのいずれの形態もとっているが、積層型もしくは分散型の機能分離型感光体とするのが望ましい。この場合、通常は図1(a)から同図(f)のような構成となる。図1(a)に示す層構成は、導電性支持体1上にキャリア発生層2を形成し、これにキャリア輸送層3を積層して感光層4を形成したものであり、同図(b)はこれらのキャリア発生層2とキャリア輸送層3を逆にした感光層4'を形成したものである。同図(e)は同図(a)の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に中間層5を設けたものである。同図(e)の層構成はキャリア発生物質6とキャリア輸送物質7を含有する感光層4''を形成したものであり、同図(f)はこのような感光層4''と導電性支持体1との間に中間層5を設けたものである。同図(a)から同図(f)の構成において、最表層にはさらに保護層を設けることができる。

【0048】感光層の形成においてはキャリア発生物質或はキャリア輸送物質を単独でもしくはバインダや添加剤とともに溶解させた溶液を塗布する方法が有効であ

る。しかし、一般にキャリア発生物質の溶解度は低いため、そのような場合キャリア発生物質を超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモミキサ等の分散装置を用いて適当な分散媒中に微粒子分散させた液を塗布する方法が有効となる。この場合、バインダや添加剤は分散液中に添加して用いられるのが通常である。

【0049】感光層の形成に使用される溶剤或は分散媒としては広く任意のものを用いることができる。例えば、ブチルアミン、エチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-t-ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

【0050】キャリア輸送層の形成にバインダを用いる

場合に、バインダとして任意のものを選ぶことができるが、特に疎水性でかつフィルム形成能を有する高分子重合体が望ましい。このような重合体としては例えば次のものをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

ポリカーボネート	ポリカーボネートZ樹脂
アクリル樹脂	メタクリル樹脂
ポリ塩化ビニル	ポリ塩化ビニリデン
ポリスチレン	スチレン-ブタジエン共重合体
ポリ酢酸ビニル	ポリビニルホルマール
ポリビニルブチラール	ポリビニルアセタール
ポリビニルカルバゾール	スチレン-アルキッド樹脂
シリコーン樹脂	シリコーン-アルキッド樹脂
シリコーン-ブチラール樹脂	ポリエステル
ポリウレタン	ポリアミド
エポキシ樹脂	フェノール樹脂
塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体	
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体	
塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体	

バインダに対するキャリア輸送物質の割合は10~500wt%とするのが望ましい。キャリア発生層の厚さは0.01~20 $\mu\text{m}$ とされるが、さらには0.05~5 $\mu\text{m}$ が好ましい。キャリア輸送層の厚みは1~100 $\mu\text{m}$ であるが、さらには5~30 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0051】上記感光層には感度の向上や残留電位の減少、或は反復使用時の疲労の低減を目的として電子受容性物質を含有させることができる。このような電子受容性物質としては例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水琥珀酸、無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、*o*-ジニトロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、*p*-ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロルイミド、クロラニル、プロマニル、ジクロルジシアノ-*p*-ベンゾキノ、アントラキノン、ジニトロアントラキノン、9-フルオレニリデンマロノニトリル、ポリニトロ-9-フルオレニリデンマロノニトリル、ピクリン酸、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオール安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3,5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることができる。電子受容性物質の添加割合はキャリア発生物質の重量100に対して0.01~200が望ましく、さらには0.1~100が好ましい。

【0052】また、上記感光層中には保存性、耐久性、耐環境依存性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤

等の劣化防止剤を含有させることができる。そのような目的に用いられる化合物としては例えばトコフェロール等のクロマノール誘導体及びそのエーテル化合物もしくはエステル化合物、ポリアリールアルカン化合物、ハイドロキノ誘導体及びそのモノ及びジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜磷酸エステル、フェニレンジアミン誘導体、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが有効である。特に有効な化合物の具体例としては「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 565」(チバ・ガイギー社製)、「スミライザー BHT」、「スミライザー-MDP」(住友化学工業社製)等のヒンダードフェノール化合物、「サノール LS-2626」、「サノール LS-622LD」(三共社製)等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0053】中間層、保護層等に用いられるバインダとしては、上記のキャリア輸送層用に挙げたものを用いることができるが、そのほかにナイロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体等が有効である。また、メラミン、エポキシ、イソシアネート等の熱硬化或は化学的硬化を利用した硬化型のバインダを用いることができる。

【0054】導電性支持体としては金属板、金属ドラムが用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム等の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄層を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙やプラスチックフィルムなどの基体の上に設けてなるものを用いることができる。

【0055】

【実施例】

:チタニルフタロシアニンの合成:

1,3-ジイミノイソインドリン29.2gと*o*-ジクロルベンゼン200ml及びチタニウムテトラ-*n*-ブトキシド20.4gを混合し、窒素気流下にて3時間還流させた。放冷して室温に戻した後折出した結晶を濾取し、*o*-ジクロルベンゼンで洗浄し、更にメタノールで洗浄した。更に得られた結晶を2%塩酸水溶液中室温にて数回攪拌洗浄し、さらに脱イオン水で数回洗浄を繰り返した。その後メタノールで洗浄後、乾燥して青紫色のチタニルフタロシアニン結晶24.2gを得た。

【0056】:バナジルフタロシアニンの合成:

1,3-ジイミノイソインドリン29.2gと*o*-ジクロルベンゼン200ml及びバナジルアセチルアセトナート8gを混合し、窒素気流下にて5時間還流させた。その後放冷して室温に戻した後折出した結晶を濾取し、*o*-ジクロルベンゼンで洗浄し、更にメタノールで洗浄した。更に得られた結晶を2%塩酸水溶液中室温にて数回攪拌洗浄し、さ

21

らに脱イオン水で数回洗浄を繰返した。乾燥後この結晶を1-クロルナフタレンで再結晶して紫色のパナジルフタロシアニン結晶18.9gを得た。

#### 【0057】合成例1

チタニルフタロシアニン4g及びパナジルフタロシアニン1gを氷冷下250gの96%硫酸に溶解し、この硫酸溶液を5lの水にあけて析出したアモルファス状態のウエットペーストを濾取した。

【0058】更にこのウエットペーストとo-ジクロルベンゼン50gを混合し、50℃の温度で2時間攪拌した。この反応液をメタノールで希釈後濾過し、更に得られた結晶をメタノールで数回洗浄して青色結晶を得た。この結晶は図2に示すようにブラッグ角 $2\theta$ の9.6°及び27.2°にピークを有する本発明のチタニルフタロシアニンとパナジルフタロシアニンの混晶であることが判った。

#### 【0059】合成例2

合成例1のウエットペーストを乾燥して得られた粉末5g及びp-トルエンスルホン酸25gを混合し、更に酢酸500mlを加えて5時間加熱還流した。反応物を濾取した後、濾液が完全に中性になるまで水洗を数回繰返した。更にメタノール中で30分間攪拌した後、濾過、乾燥して青色結晶を得た。この結晶は図3に示すようにブラッグ角 $2\theta$ の9.0°及び27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニンとパナジルフタロシアニンの混晶であることが判った。

#### 【0060】合成例3

チタニルフタロシアニン4g及びパナジルフタロシアニン1gを冷却下250gの96%硫酸に溶解し、この硫酸溶液を5lの水にあけて析出したアモルファス状態のウエットペーストを濾取した。このウエットペーストをとってメタノール250ml中に24時間ミリング処理を行った。その後、結晶を濾過、乾燥して青紫色の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルは図4に示すようにブラッグ角 $2\theta$ の27.2°に明瞭なピークを有するが、その他はブロードになっており明瞭なピークは観測されなかった。

#### 【0061】合成例4

合成例1においてチタニルフタロシアニン2.5g及びパナジルフタロシアニン2.5gを用いた他は合成例1と同様にして青色結晶を得た。この結晶は図5に示すようにブラッグ角 $2\theta$ の9.6°及び27.2°にピークを有していた。

#### 【0062】合成例5

合成例1においてチタニルフタロシアニン4.75g及びパナジルフタロシアニン0.25gを用いた他は合成例1と同様にして青色結晶を得た。この結晶は図6に示すようにブラッグ角 $2\theta$ の9.6°及び27.2°にピークを有していた。

#### 【0063】比較合成例1

合成例1のウエットペーストを乾燥して得られた粉末2gを1-クロルナフタレンにより再結晶した。得られた結

22

晶は図7に示すようにブラッグ角 $2\theta$ の9.2°、10.5°、13.1°、15.0°、26.2°、27.1°にピークを有するチタニルフタロシアニンとパナジルフタロシアニンの混晶のA型結晶であることが判った。

#### 【0064】比較合成例2

合成例1のウエットペーストを乾燥して得られた粉末2gを150mlの1,1,2,2-テトラクロルエタン中で加熱還流して図8のようなブラッグ角 $2\theta$ の7.5°及び28.6°にピークを有するチタニルフタロシアニンとパナジルフタロシアニンの混晶のB型結晶を得た。

#### 【0065】実施例1

共重合ポリアミド『アミラン CM8000』（東レ）3部をメタノール100部に加熱溶解させ下引き液を得た。これをアルミニウムを蒸着したポリエステルベース上にワイヤバーを用いて塗布し膜厚0.5 $\mu$ mの下引き層を得た。

【0066】ついで合成例1で得られた本発明のチタニルフタロシアニン-パナジルフタロシアニン混晶1部、バインダ樹脂としてブチラール樹脂『BL-1』（低重合度タイプ ブチラール基63mol% 積水化学）1部、分散媒としてメチルエチルケトン100部をサンドミルを用いて分散し、分散液を得た。これを上記の下引き層の上にワイヤバーを用いて塗布し膜厚0.2 $\mu$ mのキャリア発生層とした。さらにこの上にキャリア輸送物質として例示化合物(13)1部をポリカーボネート樹脂『ユーピロンZ200』（三菱瓦斯化学）を1,2ジクロルエタン10部に溶解した液をブレード塗布機を用いて塗布、乾燥の後、膜厚20 $\mu$ mのキャリア輸送層を形成しサンプル1とする。

#### 【0067】実施例2

実施例1において、合成例1で得られたチタニルフタロシアニン-パナジルフタロシアニン混晶を用いる代りに合成例2で得られたチタニルフタロシアニン-パナジルフタロシアニン混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル2とする。

#### 【0068】実施例3

実施例1において、合成例1で得られたチタニルフタロシアニン-パナジルフタロシアニン混晶を用いる代りに合成例3で得られたチタニルフタロシアニン-パナジルフタロシアニン混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル3とする。

#### 【0069】実施例4

実施例1において、合成例1で得られたチタニルフタロシアニン-パナジルフタロシアニン混晶を用いる代りに合成例4で得られたチタニルフタロシアニン-パナジルフタロシアニン混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル4とする。

#### 【0070】実施例5

実施例1において、合成例1で得られたチタニルフタロシアニン-パナジルフタロシアニン混晶を用いる代りに合成例5で得られたチタニルフタロシアニン-パナジルフタロシアニン混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル5とする。

フタロシアニン混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成した。これをサンプル5とする。

#### 【0071】実施例6

実施例1において、キャリア発生層のバインダ樹脂として低重合度タイプのブチラール樹脂『BL-1』の代りに高重合度のブチラール樹脂『BH-3』（積水化学）を用いて分散した他は実施例1と全く同様にして感光体を作成した。サンプル6とする。

#### 【0072】実施例7

実施例1において、キャリア発生層のバインダ樹脂として低重合度かつ、ブチラール化度の低い（63mol%）タイプのブチラール樹脂『BL-1』の代りにブチラール化度の高い（70mol%）ブチラール樹脂『BH-3』（積水化学）を用いて分散した他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル7とする。

#### 実施例8

実施例1において、キャリア発生層のバインダ樹脂としてブチラール樹脂の代りにシリコーン変性のブチラール樹脂（信越化学工業）を用いて分散した他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル8とする。

#### 【0073】実施例9

実施例1において、キャリア発生層のバインダ樹脂としてブチラール樹脂の代りに塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体『ビニライトVAGH』（UCC社製）を用いて分散した他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル9とする。

#### 【0074】実施例10

実施例1において、キャリア発生層のバインダ樹脂としてブチラール樹脂の代りにホルマール樹脂『ビニレックZ』（テッソ株式会社）を用いて分散した他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル10とする。

#### 【0075】実施例11

実施例1において、キャリア発生層のバインダ樹脂としてブチラール樹脂の代りにエチレン-酢酸ビニル共重合体『エスレックC』（積水化学）を用いて分散した他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル11とする。

#### 【0076】実施例12

—表1—

サンプルNo.	CGLバインダ	Va(V)	Vi(V)	DD	E1/2
1	ブチラール	-1560	-1323	15.2%	0.40
2	"	-1480	-1214	18.0	0.45
3	"	-1420	-1097	22.3	0.53
4	"	-1310	-1074	18.0	0.41
5	"	-1620	-1426	12.0	0.42
6	高分子量ブチラール	-1580	-1346	14.8	0.41
7	高ブチラール化ブチラール	-1600	-1373	14.2	0.41
8	シリコーン変性ブチラール	-1620	-1247	13.0	0.39
9	塩ビ-酢ビ-PVA	-1380	-991	18.2	0.52
10	ホルマール	-1390	-1008	17.5	0.50

実施例1において、キャリア発生物質の分散媒にメチルエチルケトンに代りにテトラヒドロフランを使用して分散した他は実施例1と全く同様にして感光体を作成しサンプル12とする。

#### 【0077】比較例(1)

実施例1において合成例1で得られたチタニルフタロシアニン-バナジルフタロシアニン混晶を用いる代りに比較合成例1で得られた混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成し比較サンプル(1)とする。

#### 【0078】比較例(2)

実施例1において合成例1で得られたチタニルフタロシアニン-バナジルフタロシアニン混晶を用いる代りに比較合成例2で得られた混晶を用いた他は実施例1と全く同様にして感光体を作成し比較サンプル(2)とする。

#### 【0079】比較例(3)

実施例1において、キャリア発生層のバインダ樹脂としてブチラール樹脂の代りにポリカーボネート樹脂『パンライト L-1250』（帝人化成）を用い、分散媒にテトラヒドロフランを用いて分散した他は実施例1と全く同様にして感光体を作成した。比較サンプル(3)とする（実施例12に対する比較）。

【0080】『評価1』以上のようにして得られたサンプルはペーパアナライザーEPA-8100（川口電機社製）を用いて以下のような評価を行った。まず-80μAの条件で5秒間のコロナ帯電を行い、帯電直後の表面電位Vaおよび暗所で5秒間放置後の表面電位Viを求めた。続いて表面照度が2 lux・secとなるような露光を行い表面電位を1/2 Viとするのに必要な露光量E1/2を求めた。また、下記式から暗減衰率DDを求めた。

$$【0081】DD=100(Va-Vi)/Va \quad (\%)$$

結果を表1に示す。

【0082】『評価2』得られたサンプルをドラムに張り付け、『U-Bix1550』（コニカ、半導体レーザー光源搭載）改造機に装着させて、帯電、露光を繰り返して表面電位の安定性を見た。Vbは未露光部の表面電位、Vwは露光部の表面電位を示す。

【0083】結果を表2に示す。

【0084】

25				26	
11	エチレン-酢ビ	-1680	-1428	15.0	0.60
12	ブチラール (分散THF)	-1480	-1211	18.2	0.38
(1)	ブチラール	-1610	-1401	13.0	2.23
(2)	"	-1280	-952	25.6	1.20
(3)	ポリカーボネート	-1380	-1063	23.0	0.70

-表2-

サンプルNo.	10000回後の			
	Vb (V)	Vw (V)	Vb (V)	Vw (V)
1	-820	-25	-800	-30
2	-800	-30	-790	-35
3	-770	-50	-760	-55
4	-710	-25	-700	-30
5	-850	-20	-840	-20
6	-820	-30	-810	-35
7	-830	-30	-810	-30
8	-850	-20	-840	-20
9	-790	-40	-790	-45
10	-780	-50	-760	-50
11	-850	-65	-840	-70
12	-800	-20	-780	-20
(1)	-830	-150	-830	-180
(2)	-700	-100	-680	-110
(3)	-780	-80	-780	-100

これらの結果から分かるように本発明の結晶型のチタニルフトロシアニン-バナジルフタロシアニン混晶をポリビニルアルコールから誘導されるポリマー（特にブチラール系）に分散して作成した感光体は帯電電位が高く、高い感度を有し、かつ繰り返し時の電位安定性が優れていることが分かる。

【0085】

【発明の効果】本発明の結晶型のチタニルフトロシアニン-バナジルフタロシアニン混晶をポリビニルアルコールから誘導されるポリマーに分散して作成した感光体は高感度であり、かつ繰り返し使用に耐えるため、プリンタ、デジタル複写機などにあつて像形成に好適な感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感光体態様例の断面図。

【図2】合成例1で得られたTiOPc-VOPcのX線回析スペクトル図。

【図3】合成例2で得られたTiOPc-VOPcのX線回析スペクトル図。

【図4】合成例3で得られたTiOPc-VOPcのX線回析スペクトル図。

【図5】合成例4で得られたTiOPc-VOPcのX線回析スペクトル図。

【図6】合成例5で得られたTiOPc-VOPcのX線回析スペクトル図。

【図7】比較例(1)で得られたTiOPc-VOPcのX線回析スペクトル図。

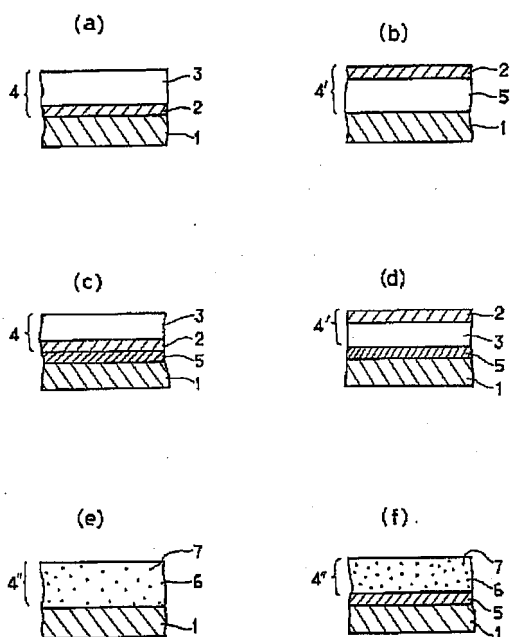
【図8】比較例(2)で得られたTiOPc-VOPcのX線回析スペクトル図。

【符号の説明】

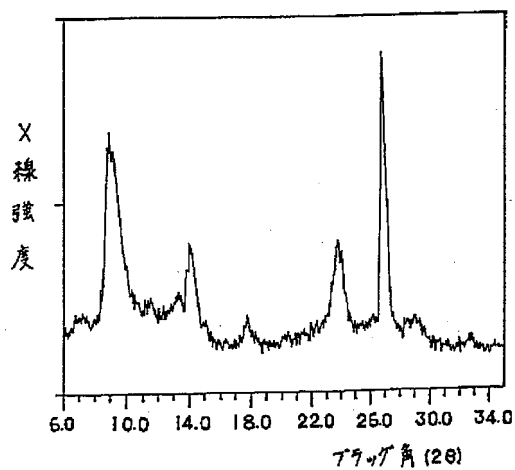
- 1 支持体
- 2 キャリア発生層
- 3 キャリア輸送層
- 4 感光層
- 5 中間層
- 6 キャリア発生物質
- 7 キャリア輸送物質



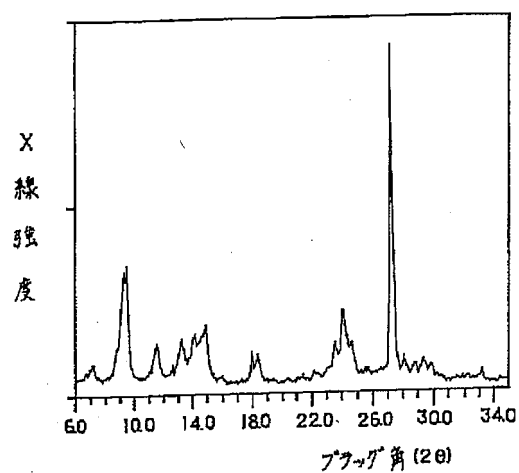
【図1】



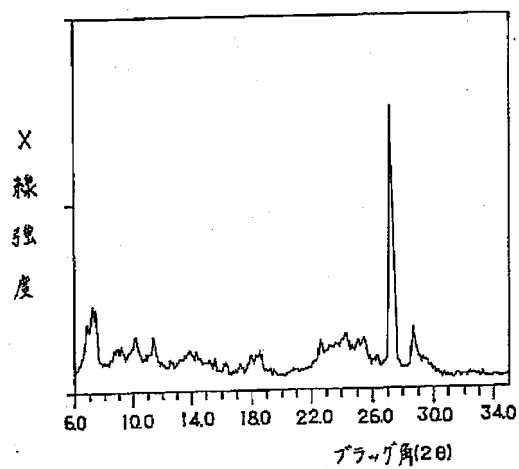
【図3】



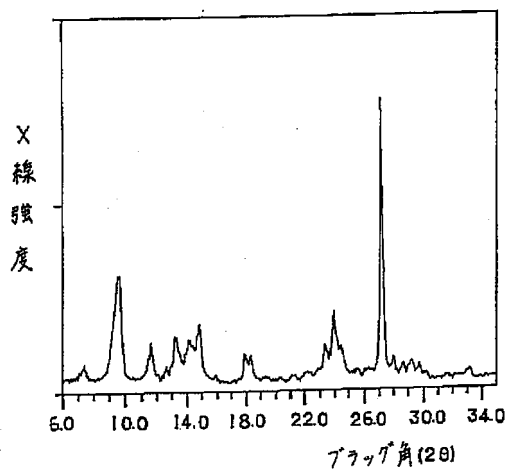
【図2】



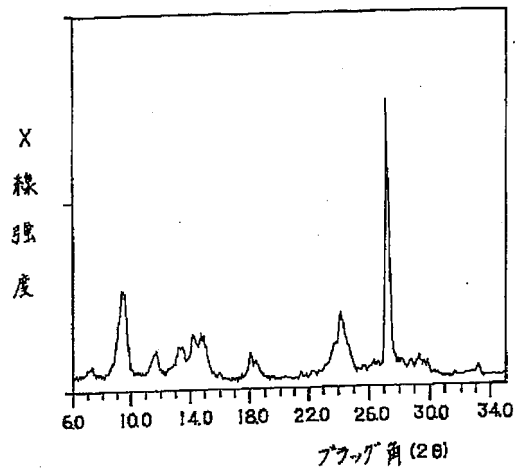
【図4】



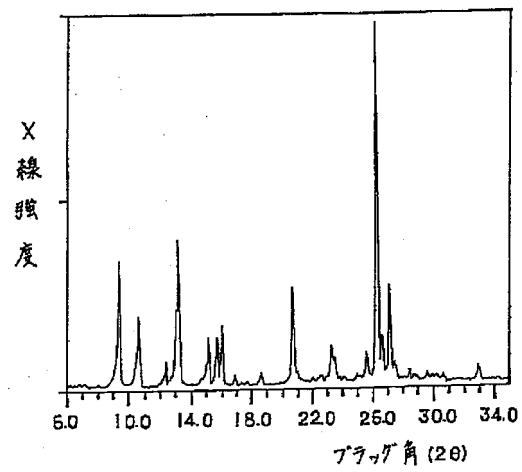
【図5】



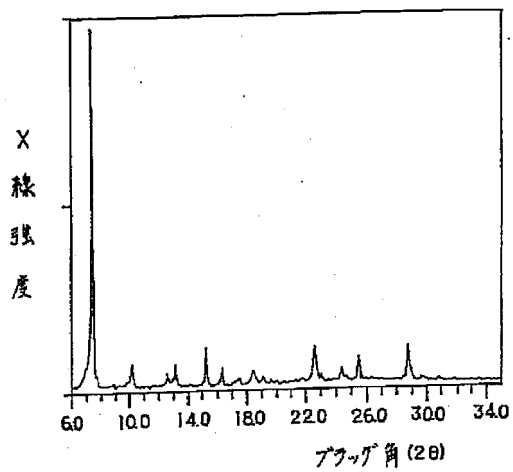
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 木下 昭  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内